Die grüne Farbe der oxalsauren Eisenoxyd-Alkalien und die weisse der Eisenoxyd-Alaune.

Von **W. Haidinger.**

Gewiss unzählige Male hat das Löthrohr die Gegenwart des Eisens bewiesen, durch die rothe Farbe der von dem Oxyd gefärbten Perle in der äusseren Flamme, gelb beim Erkalten und bei geringerem Percentalgehalt, und durch die wenig lebhafte grüne Farbe der von dem Oxydul gefärbten Perle in der inneren Flamme. Übereinstimmend sind zahlreiche Eisenoxydsalze oder Eisenoxydverbindungen überhaupt roth oder gelb, das Eisenoxyd selbst, Eisenglanz, Hämatit, ist roth, wenigstens als Pulver. Wie sehr musste es nicht jeden Chemiker überraschen, auf einmal in den Verbindungen von Oxalsäure mit Eisenoxyd und Kali, oder Natron, oder Ammoniak schöne grasgrün gefärbte Krystalle zu sehen.

Die Farbe, als Ergebniss des Gehaltes an irgend einem färbenden Metallstoffe, war auch für mich längst Gegenstand der Aufmerksamkeit, sie war Gegenstand schriftlicher Erörterungen zwischen meinem hochverehrten Freunde, Hrn. Professor Scheerer in Freiberg und mir, sie war Veranlassung, dass er mir den Mausit mittheilte, der in der Richtung der Axe der regelmässigen sechsseitigen Prismen roth, senkrecht auf die Axe ölgrün erscheint. Bei genauerer Vergleichung fand ich, dass diese beiden Farben nur der Intensität nach von einander verschieden sind, denn das „Ölgrün" ist doch stets beinahe gelb, durch grosse Verdünnung mit dem Roth in unmittelbarer Reihung [1]).

Eine Bemerkung Scheerer's, im Zusammenhange mit diesem Gegenstande hat mich zu sehr angeregt, als dass ich nicht wünschen sollte, sie der hochverehrten Classe vorzulegen, als Ausgangspunkt einer grossen Anzahl von Forschungen, die sich unfehlbar an dieselbe anschliessen werden.

Er schreibt vom 28. October 1853: „Also das chromatische „Verhalten des Mausits in seiner Axen- und Normalaxen- (basischen) „Richtung ist eigentlich nur quantitativ, nicht qualitativ verschie-

[1]) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. Juli 1853. Bd. XI, Seite 393.

„den! Das ist mir eben so merkwürdig als überraschend. Deine „Erklärung dieses Phänomens: ungleiche Vertheilung der Eisenoxyd-„Molecüle in verschiedenen Richtungen sagt mir vollkommen zu. „Aber die grünen Nüancen, welche sich unter gewissen Verhältnissen „in das durchgelassene Licht einmischen, bleiben mir immer etwas „befremdend, am meisten natürlich bei den grasgrünen oxalsauren „Eisenoxyd-Verbindungen. In Betreff dieser letzteren bin ich auf fol-„genden Erklärungs-Versuch gerathen, den ich hiermit vorlege. Die „Oxalsäure ist bekanntlich so zusammengesetzt, dass man sie aus 1 Atom „Kohlensäure CO_2 und 1 Atom Kohlenoxyd CO bestehend betrachten „kann. Die atomistische Gruppirung in einem Krystall von oxal-„saurem Eisenoxyde kann man sich nun so vorstellen, dass 1 Atom „Sauerstoff des Eisenoxydes $Fe_2 O_3$ sich dabei gewissermassen der „Oxalsäure anschmiegt, dass diese dadurch optisch zu Kohlen-„säure, das Eisenoxyd aber optisch zu (2 Atomen) Eisenoxydul „wird. Bei der chemischen Zerlegung springt jenes vermittelnde „Sauerstoff-Atom sogleich wieder zum Eisenoxydul über, und lässt „den Analytiker nur Oxalsäure und Eisenoxyd finden. Kurz es scheint „mir, dass ein Metalloxyd oder überhaupt irgend ein färbender Körper „nicht nothwendig mit derselben Gruppirungssymmetrie seiner Atome, „die ihm in isolirtem Zustande zukommt, auch in alle seine Ver-„bindungen einzugehen braucht. Die Lichtwellen, welche von „rein physischen Gesetzen beherrscht werden, erscheinen als selbst „getäuscht durch die mechanische Anordnung der Atome, welche „ihren chemischen Verhältnissen nicht entspricht. Darum ist es vor-„zugsweise, ja fast einzig und allein die Optik, von welcher wir Auf-„schlüsse über die innere Architectur der Krystalle zu erwarten „haben."

Wenn einerseits die neuesten Arbeiten und Ansichten eines Séguin über die Gesetze der Cohäsion [1]), im Zusammenhange mit dem Grundgesetze der Gravitation unsere Aufmerksamkeit fesseln, und wichtige Aufschlüsse über Beziehung der Materie überhaupt versprechen, wobei die ungemeine, verschwindende Kleinheit der Theilchen nachgewiesen wird, so fordern andererseits Betrachtungen wie die vorhergehende wohl auf, selbst in dieser kleinsten Welt die Lage ungleichartiger Atome in ihrer nächsten Nähe möglichst zu

[1]) Cosmos von Abbé Moigno. 1853. 3. Bd., 22. Heft.

begreifen. Die Zahl der durch die Chemie bezeichneten Verhältnisse, die Lage fester Punkte durch die Form der Krystalle gegeben, werden dafür immer die Grundlage sein, aber es wird wichtig, auch die optischen Verhältnisse möglichst mit in das Spiel zu ziehen.

Gewiss ist bei der Auflösung von Krystallen im Wasser ein Zustand vorhanden, in welchem die allerkleinsten Theilchen des Körpers selbst von Theilchen des letzteren umgeben sind, die Säure zum Beispiele bereits mit der Basis combinirt, nicht jedes einzeln. Welche Gruppirung von Elementartheilchen dabei stattfindet, ist freilich eben noch Gegenstand von Hypothesen. Jedes einzelne der mit Wasser zu einem scheinbar gleichförmigen dabei amorphen Ganzen verbundenen Theilchen ist innerhalb des letztern frei beweglich, aber es ist in vielen Fällen ein gewisses Minimum von Wasser unerlässlich. Fehlt eine Quantität von diesem Minimum, so schliessen sich nach der Natur des aufgelösten Körpers die Theilchen dieses nach gewissen Gesetzen zusammen. Es entsteht der Krystall. Im Krystall herrscht Ordnung, jedes einzelne Theilchen bis in das Kleinste steht nach Art und Form an seiner bestimmten Stelle, fest geschlossen in Bezug auf gewisse Erscheinungen der Cohäsion, aber doch hinlänglich durch Entfernungen gesondert, welche für die so mannigfaltigen Erscheinungen im Einflusse der Lichtes, der Wärme, der Elektricität, des Magnetismus erforderlich sind. Heute so wenig. als bei einer früheren Veranlassung [1]) darf ich daran denken, mehr als nur an die verdienstlichen Arbeiten verschiedener Forscher in dieser Richtung zu erinnern, mit dem grossen Krystallographen Haüy beginnend, eines Ampère, Gaudin, Baudrimont, Bravais bis zu Delafosse. Auch wage ich es nicht für den schwierigen vorliegenden Gegenstand eine analoge Construction nach allen drei körperlichen Richtungen von der Art derjenigen zu versuchen, welche dort gegeben sind. Aber doch möchte schon ein Bild nicht unangemessen erscheinen, das für das oxalsaure Eisenoxyd-Kali und ähnliche Verbindungen dem oben von Scheerer gegebenen wörtlichen Ausdrucke etwas Anschaulichkeit verleiht.

Man denke eine Anzahl von Eisenoxydtheilchen, jedes symmetrisch aus zwei Theilchen Eisen und drei Theilchen Oxygen bestehend;

---

[1]) Eine Bemerkung über die Anordnung der kleinsten Theilchen in Krystallen. Sitzungsb. d. kais. Akad. d. Wissenschaften. Mathem.-naturw. Classe. 1853. Bd. X, S. 94.

und zwischen je zwei Eisenoxydtheilchen ein Oxalsäuretheilchen ebenfalls symmetrisch, aus zwei Theilchen Kohle und drei Theilchen Oxygen bestehend, in folgender Reihe geordnet:

	C	F	C	F	C	F	
A	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	. . .
	C	F	C	F	C	F	

Die verticalen Striche stellen die Grenzen der Theilchen vor. Nun lasse man, während die ganze Reihe der Oxygentheilchen unbeweglich bleibt, die begleitenden beiden Reihen von Eisen und Kohle eine Bewegung nach rechts in der Richtung jener Reihe um eine halbe Atomdistanz machen.

	C	F	C	F	C	F	
B	0 0 0 0	0 0	0 0 0 0	0 0	0 0 0 0	0 0	. . .
	C	F	C	F	C	F	

Wieder erhält man eine symmetrische Anordnung, aber die Kohle, zwei Theile gruppirt mit vier Theilen Oxygen in dem Verhältniss der Kohlensäure, das Eisen zwei Theile gruppirt mit zweien in dem Verhältniss des Eisenoxyduls. Die verticalen Striche stellen wieder die Grenzen der Theilchen vor. So scheint mir Scheerer's Ansicht graphisch deutlich anschaulich gemacht, wenn auch nur durch ein Bild. Die verlangte Ortsveränderung der Elementartheilchen stellt eine Spannung derselben in der Verbindung vor, verschieden von der, welche ihnen ausser jener Verbindung zukommt. Das ist es aber eben, was bei einem Vorgange von der Art des Vorliegenden wohl sicher angenommnn werden muss.

Bekanntlich wird das oxalsaure Eisenoxydkali $3(KO, C_2O_3) + Fe_2O_3. 3C_2O_3 + 6HO$ erhalten, wenn man zweifach oxalsaures Kali bis zur Sättigung mit Wasser und mit Eisenoxydhydrat digerirt [1]). Die Auflösung ist nach der Dicke der Schicht mehr oder weniger hell grasgrün, ebenso die Krystalle, von welchen sich schöne Exemplare in der Sammlung finden, welche Herr Professor Ritter von Böttger an die k. k. geologische Reichsanstalt schenkte. Schon früher theilte er mir einige der drei Verbindungen von Oxalsäure und Eisenoxyd mit Kali, Natron und Ammoniak mit. Herr Schabus untersuchte ihre Krystallformen für seine im verflossenen Sommer von der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien gekrönte Preisschrift. Ihre

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch. V. Aufl. 3. Bd., S. 627.

Formen gehören sämmtlich in das augitische Krystallsystem. Im polarisirten Lichte erscheinen sie deutlich dichromatisch, und zwar wird ihre im Ganzen grasgrüne Farbe durch die dichroskopische Loupe erkannt als aus zwei ganz gleichen grasgrünen Tönen und einem gelblichweissen bestehend. die drei Töne senkrecht auf die drei Elasticitätsaxen polarisirt. Die Auflösung im Wasser zeigt augenscheinlich den Durchschnitts-Farbenton. Hier ist also gewiss keine durch die Bildung der Krystalle erst hervorgebrachte Änderung in der Stellung der letzten Theilchen von Eisenoxyd und Oxalsäure; jedes einzelne aus dem Krystallzusammenhange losgelöste Aggregat, es möge sich wie immer in und mit den Theilchen des Wassers bewegen, verräth unveränderlich denselben Zustand der Gruppirung, wie er sich durch den gänzlich gleichbleibenden Farbenton kund gibt.

Ein anderes Verhältniss findet bei dem Eisenoxydkali-Alaun Statt. Aus einer dunkelröthlichgelben Flüssigkeit krystallisirt einerseits der oben erwähnte Mausit $Fe_2O_3, SO_3 + 3(KO)SO_3 + 3HO$, der ganz die Farbentöne zeigt, wie man sie bei Eisenoxydverbindungen gewohnt ist, vom Ölgrünen in dünnen Stellen beginnend durch das Hyacinth- und Blutrothe bis überhaupt gar kein Licht mehr hindurchgeht, andererseits der Eisenoxydkali-Alaun selbst $(KO, SO_3 + Fe_2O_3, 3SO_3 + 24HO)$ zuweilen vollkommen farblos, oder doch nur wenig in das Violette ziehend, ohne Spur einer Eisenoxydfarbe, indem der dem Amethyst so sehr ähnliche Farbenton gewiss, wie es Heintz bereits ausgesprochen hat [1]) von Eisensäure herrührt. Überraschend tritt der Gegensatz der Farben hervor, wenn man die mehr farblosen Krystalle mit wenig Wasser in einer Eprouvette über der Spirituslampe in der Siedhitze auflöst, und man nun statt der wasserklaren Krystalle und dem Wasser nur eine dunkel blutrothe Auflösung erhält, die erst durch das Abkühlen wieder heller und gelb wird. Hier findet augenscheinlich ein Unterschied der Gruppirung der Theilchen im Krystalle und in der Auflösung Statt. Versucht man die oben bei dem oxalsauren Eisenoxyd-Kali gegebene graphische Darstellung, so gelingt es ebenfalls aus

	F	F	F	F	F	F	
A	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	. . .
	F	F	F	F	F	F	

[1]) Berzelius, Lehrbuch. V. Aufl. 3. Bd., S. 616.

durch ein Fortrücken der begleitenden Reihen der Eisentheilchen um eine halbe Atomdistanz, die folgende Gruppirung zu erhalten:

	F	F	F	F	F	F	
B. . . .	0 0 0 0	0 0	0 0 0 0	0 0	0 0 0 0	0 0	. . .
	F	F	F	F	F	F	

bei welcher die Hälfte der Eisentheilchen mit je einem, die Hälfte derselben mit je zwei Theilchen Oxygen gemeinsame symmetrisch gruppirte Aggregate bilden. Nun fällt aber die Farbe des Eisenoxyduls in das Grüne, die der Eisensäure in das Violette, die Farben sind nahe oder vollständig complementär, und sie neutralisiren sich in der That vollständig zu farblos, mit Ausnahme etwa in einigen Fällen von etwas Wenigem der violetten Eisensäurefarbe, welche wohl darum dem Auge sichtbar bleibt, weil überhaupt der Alaun eine saure Reaction besitzt. Manchmal erhält man wohl gelblich gefärbte Eisenoxydkalialaun-Krystalle, aber sie sind dann auch nicht ganz klar, und offenbar durch Eisenoxyd, vielleicht in der Form von Mausit, getrübt.

Die hier gegebene Erklärung würde vielleicht ziemlich annehmbar erscheinen, wenn das Eisenoxyd Fe_2O_3 wenigstens in einigen Fällen wirklich als aus Eisenoxydul FeO und aus Hyperoxyd FeO_2 zusammengesetzt betrachtet werden könnte, und wenn überdies noch für die Eisensäure nicht die Formel FeO_3, sondern die FeO_2 angenommen würde. Für Beides ist aber längst Herr Professor Schönbein in die Schranken getreten [1]) und Herr Dr. Otto Volger [2]) hat darauf in der Betrachtung der Bildungen und Veränderungen der in der Natur vorkommenden eisenhaltigen Mineralspecies mit grossem Erfolge fortgebaut. Ich wurde auf die Kenntniss des ersteren durch Dr. Volger's eben genanntes treffliches Werk geführt, das er mir freundlichst gewidmet, und in dem er so viele scharfe Beobachtungen und

[1]) Erdmann und Marchand's Journal für praktische Chemie 1846, Bd. 38, S. 81. Obwohl hier Schönbein'sche Ansichten weiteren theoretischen Betrachtungen zum Grunde gelegt wurden, so hat doch dieser geistreiche Chemiker selbst eine ganz andere Theorie der Veränderlichkeit der Farbe der Eisenoxydsalze im Zusammenhange mit denselben entwickelt, auf welche ich hier um so leichter bloss hinweisen darf, als sie sich in dem gegenwärtigen XI. Bande der Sitzungsberichte für 1853, S. 464 befinden. Es wäre unmöglich, sie hier näher zu erörtern, ich erhielt das Heft, welches sie enthält erst, nachdem meine Mittheilung schon vorgetragen war, aber es scheint mir, dass sie sich keineswegs widersprechen.

[2]) Studien zur Entwickelungsgeschichte der Mineralien. Zürich 1854. S. 212.

werthvolle wissenschaftliche Ansichten niedergelegt hat, ganz in der Richtung, die mir längst als die erfolgreichste erschien, zahlreiche Arbeiten über einzelne Gruppen von Mineralspecies, die er, trefflich ausgerüstet mit allen Hülfskenntnissen der neuesten Zeit und des neuesten Zustandes der Wissenschaft ausgeführt hat.

Schönbein machte in jener Abhandlung darauf aufmerksam, wie doch die Annahme von Sesquioxyden nur eine conventionelle, und dass es gar wohl möglich sei, dass dieselben nur scheinbar in Folge einer obwaltenden, sehr ausgezeichneten Verwandtschaft von Oxydulen RO und Bioxyden („Hyperoxyden") RO_2 zu einander existirten, so dass also R_2O_3 der Formel $RO + RO_2$ gleich ist. Namentlich gilt dies nach Schönbein für das Eisen, wo also die Formel $FeO + FeO_2$ für möglich gehalten wird. Ausserdem stellt er auch die Formel für die Eisensäure in den Verbindungen so, dass das Mehr von Oxygen auf die Basis fällt, dass eisensaurer Baryt zum Beispiel nicht durch BaO, FeO_3 sondern durch BaO_2, FeO_2 ausgedrückt wird.

Vom chemischen Standpunkte lässt sich also gewiss Manches für die oben erwähnte Darstellungsweise sagen, selbst wenn es bis zu wirklichen Verbindungen ginge. Dies ist aber noch nicht einmal nothwendig, es handelt sich ja, wie dies Scheerer so treffend ausdrückte, nur um die optische Veränderung durch die Gruppirung der Atome.

Die zwei im Vorhergehenden erwähnten Gruppen von Eisenoxydverbindungen zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten. Bei den Oxalaten ist die Farbe der Lösung im Wasser gleich der der Krystalle, beide verschieden von der des Eisenoxydes. Bei den Alaunen ist die Farbe der Lösung im Wasser verschieden von der der Krystalle, aber gleich der Farbe des Oxydes. Man könnte noch sagen, die grüne Farbe der Oxalatkrystalle stelle einen elektropositiven, die violette Farbe der Alaune einen elektronegativen Gegensatz gegen die in das Gelbe geneigte rothe Farbe des Eisenoxydes dar, wie wir die Farbentöne aus anderen Verbindungen zu beurtheilen gewohnt sind.

Es lässt sich aber in theoretischer Beziehung fragen, ob nicht durch den Unterschied der Farbe in den Lösungen und in den Krystallen des Alauns eine wirkliche Verschiedenheit zwischen der Erscheinung von Oxydtheilchen, der Formel Fe_2O_3 und der Gruppirung der einzelnen Oxydul- und Hyperoxydtheilchen FeO und FeO_2 angedeutet werde.

Der Eisenalaun bietet Beispiele von weissen Krystallen und sehr stark farbigen Lösungen derselben im Wasser. Ein Gegenstück aus vielen geben die schönen Krystalle des Quadratits (Magnesium-Platin-Cyanür $Mg_6\ Pt_5\ Cy_{11}$) von der tiefsten karminrothen Körperfarbe mit den prachtvollen blauen und grünen Oberflächenfarbentönen. Der Gedanke liegt gewiss sehr nahe, dass beide diese letzteren Farben, die sich im Ganzen zu farblos — weiss — ergänzen, nur Ergebnisse der Gruppirung der Atome sind, von Körpern die einzeln so sehr von einander in ihren Eigenschaften abweichen wie Azot, Kohle, Magnesium und Platin.

Die wenigen, in den vorhergehenden Zeilen enthaltenen Thatsachen, grösstentheils altbekannt aber in ihrem Gegensatze merkwürdig, geben wohl Anlass zu mancherlei an den verschiedensten Körpern zu stellenden neuen Fragen, die sich auf die Gruppirung der Atome beziehen, veranlasst durch Scheerers Bemerkung, dass ein färbender Körper nicht nothwendig mit derselben Gruppirungssymmetrie seiner Atome, die ihm im isolirten Zustande, zukommt, auch in alle seine Verbindungen eingehen müsse. Die optische Untersuchung der Körper zeigt dann das Eine, die chemische das Andere an. Diese Eigenschaften, dazu die Krystallgestalt und noch so viele andere Eigenschaften, die wir nach Form, Art oder Zahl zu untersuchen und zu bestimmen im Stande sind, bilden gewissermassen die „bekannten“ Grössen, aus welchen es möglich wird, auf die Gruppirung der Atome zu schliessen und ihre Gestalt und gegenseitige Lage kennen zu lernen, die doch ihrer ausnehmenden Kleinheit wegen, niemals Gegenstand unserer Wahrnehmung sein kann, also wahre „Unbekannte“. Jeder Krystall bildet in dieser Beziehung eine zur Auflösung gegebene „Gleichung“. Sollten nicht aus der ungemein grossen Zahl derselben doch auch manche jener Unbekannten ermittelt werden können? Zahllose Aufgaben liegen uns noch für nähere Kenntniss der unmittelbar bestimmbaren Stücke vor, während die Anstrengungen um sich eine Vorstellung von dem Unbekannten zu machen, vielleicht gerade den grössten Reiz gewähren.